

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-186094

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

C07F 7/08  
 C09K 11/06  
 H05B 33/14  
 H05B 33/22  
 // C09B 23/00

(21)Application number : 10-363652

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1998

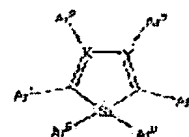
(72)Inventor : KAWAMURA HISAYUKI

## (54) SILOLE COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new silole compound capable of expressing characteristics comprising an excellent light-emitting efficiency and a long light-emitting life, when used as a constituting material for a lightweight organic electroluminescent element (organic EL element) capable of being driven at a low electric voltage.

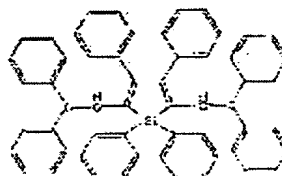
SOLUTION: A compound of formula I [X, Y are each C or N; at least one of Ar1 and Ar2 is a substituent of formula II (R1-R3 are each H or an aryl having 5-40 nucleus atoms, provided that at least one of R1-R3 is an aryl having 5-40 nucleus atoms), and the others are H, a 1-30C alkyl or the like], for example, a compound of formula III. This compound is obtained by reacting an acetylene derivative of formula IV with an alkali metal complex and further with a silicon compound of formula V, reacting the reaction product with zinc chloride or a zinc chloride complex, and then reacting the reaction product with a compound of the formula: Ar1-Br and Ar4-Br. It is preferable that the compound of formula I is added to the organic light-emitting layer of an organic EL element.



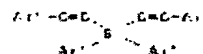
I



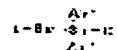
II



III



IV



V

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-186094

(P2000-186094A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 F 7/08		C 0 7 F 7/08	R 3 K 0 0 7
			W 4 H 0 4 9
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 4 H 0 5 6
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-363652

(22)出願日 平成10年12月22日(1998. 12. 22)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

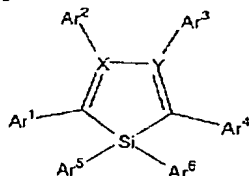
(54)【発明の名称】 シロール化合物およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57)【要約】

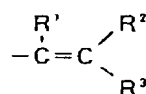
【課題】 有機化エレクトロルミネッセンス素子の構成材料として有用性の高いシロール化合物と、これを用いた発光効率が高くかつ発光寿命の長い、しかも軽量化・薄型で低電圧駆動の可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔1〕および〔2〕で表されるシロール化合物と、一対の電極間に該シロール化合物を含有する有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化1】



〔1〕



〔2〕

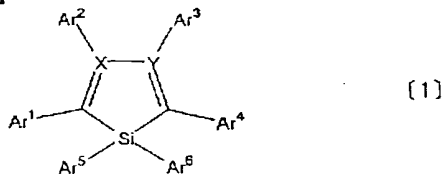
〔式中、X、Yは炭素または窒素原子、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>6</sup>は、これらのうちの1つ以上が式〔2〕（式中のR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、水素またはアリール基を示す）で表される置換基であり、他は水素、アルキル基またはアリール基である。〕

## 【化2】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で表されるシロール化合物。

## 【化1】



〔式〔1〕中、XおよびYは、炭素原子または窒素原子であり、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>6</sup>は、これらの中の少なくとも1つが下記一般式〔2〕、

## 【化2】



〔式〔2〕中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、各々独立に水素原子または置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基であり、かつR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>の中の少なくとも1つは、置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基である。)で表される置換基であり、他は水素原子、炭素数1～30のアルキル基または置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基である。〕

【請求項2】 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を主として発光帯域に含有させた請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を有機発光層に含有させた請求項2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を電子注入層に含有させた請求項2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なシロール化合物と、それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称することがある）に関する。さらに詳しくは、有機EL素子の構成材料として有用性の高いシロール化合物と、それを用いた発光効率に優れかつ発光の寿命の長い有機EL素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電界発光を利用した有機EL素子は、自己発光であることから視認性が高く、また完全固体素子であるために耐衝撃性に優れているという特徴を有している。したがって、薄膜ディスプレイ素子や液晶ディス

プレイのバックライト、平面光源などの分野に使用されている。

【0003】現在実用化されているエレクトロルミネッセンス素子は、分散型エレクトロルミネッセンス素子である。この分散型エレクトロルミネッセンス素子は、数十ボルト、10キロヘルツ以上の交流電圧を必要とするため、その駆動回路が複雑になっている。このことから、駆動電圧を10ボルト程度まで低下させることができ、高輝度に発光することのできる有機EL素子が、近年盛んに研究されている。たとえば、C. W. Tang and S. A. Van Slyke Appl. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913～915 (1987)や、特開昭63-264629号公報において、有機薄膜EL素子の構成が、透明電極／正孔注入層／発光層／背面電極の積層型であるものが提案されており、ここで用いられている正孔注入層により効率よく正孔を発光層内に注入することができるようになされている。このような有機EL素子において用いられる発光層は、単層であつてもよいのであるが、上記のように、電子輸送性と正孔輸送性とのバランスが良くなかったことから、多層に積層することにより、性能の向上が図られていた。

【0004】ところで、このように積層構造に形成するためには、その製造工程が煩雑になり所要時間も長くなるほか、各層に薄膜性が要求されるなどの制限が多いという問題がある。さらに、近年においては、情報機器などのコンパクト化や携帯型への移行の要請が高まり、これらの駆動電圧のさらなる低電圧化の要望が増大している。そこで、このような軽量化や駆動電圧の低電圧化のために、有機発光材料や正孔輸送材料などの開発が試みられている。

【0005】しかしながら、これまで提案されている有機発光材料においては、様々な発光色を実現することができるという面では進展がみられるが、電子輸送性については十分な性能が得られるに至らず、このため電子と正孔の再結合の確率が低下し、発光効率が充分でないという難点があつた。また、電子輸送性に優れた発光材料としてアルミニウム錯体が知られているが、このものは吸湿しやすく、品質管理の面に難点がある。さらに、特開平9-87616号公報においては、電子輸送性の良好な発光材料としてシロール化合物を用いることを提案しているが、このものは、発光の寿命が短いという難点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の状況に鑑み、軽量化や低電圧駆動の可能な有機EL素子に用いた際に、発光効率に優れかつその発光の寿命が長いという特性を発現することのできるシロール化合物と、それを用いた発光の寿命の長い有機EL素子を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

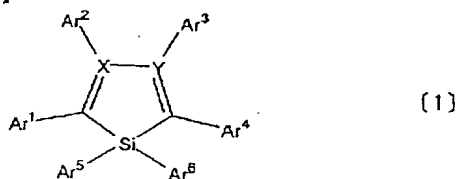
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、特定の化学構造を有するシロール化合物を有機EL素子の構成材料に用いることによって、上記目的を達成することができるといふことを見出し、これら知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

(1) 下記一般式〔1〕で表されるシロール化合物。

## 【0009】

## 【化3】



【0010】〔式〔1〕中、XおよびYは、炭素原子または窒素原子であり、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、これらの中の少なくとも1つが下記一般式〔2〕、

## 【0011】

## 【化4】



【0012】〔式〔2〕中、 $R^1 \sim R^3$ は、各々独立に水素原子または置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基であり、かつ $R^1 \sim R^3$ の中の少なくとも1つは、置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基である。)で表される置換基であり、他は水素原子、炭素数1～30のアルキル基または置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基である。]

(2) 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を主として発光帯域に含有させた前記(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(4) 前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を有機発光層に含有させた前記(2)または(3)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物を電子注入層に含有させた前記(2)または(3)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0013】

【発明の実施の形態】本発明のシロール化合物は、前記一般式〔1〕で表される特定の化学構造を有するシロ-

ール化合物である。そして、この一般式〔1〕における $Ar^1 \sim Ar^6$ が表す炭素数1～30のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基など挙げられる。

【0014】また、この一般式〔1〕における $Ar^1 \sim Ar^6$ および一般式〔2〕における $R^1 \sim R^3$ が表わす置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ターフェニル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、ジフェニルナフチル基、ジフェニルアントラニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピラジリル基、インドリル基、ベンゾチアゾリル基、シロール基などが挙げられる。これらアリール基の中では、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、シロール基が特に好適なものである。

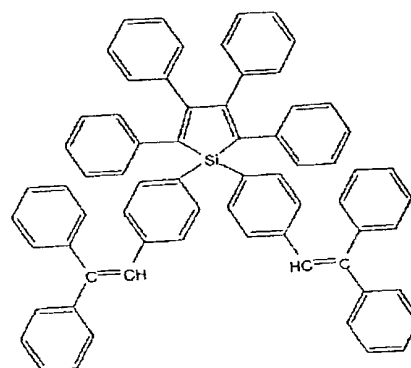
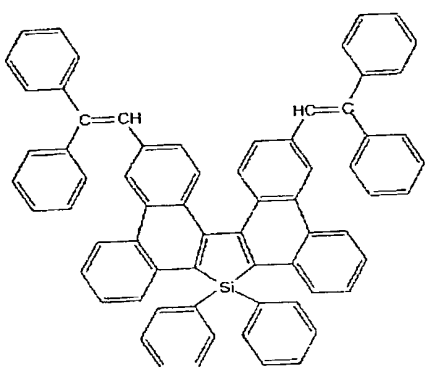
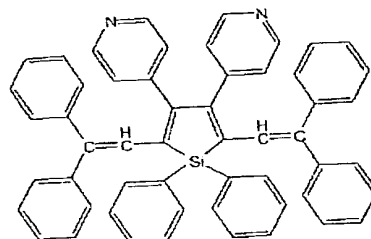
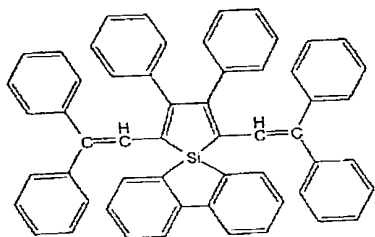
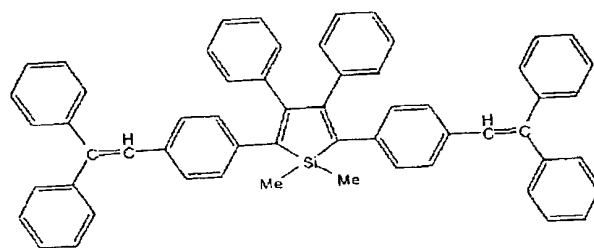
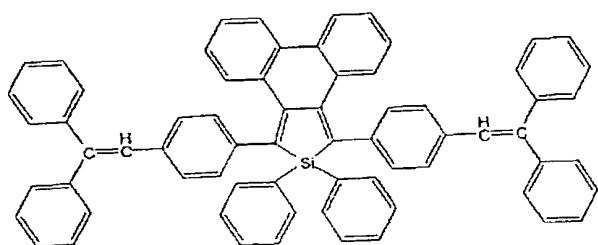
【0015】そして、これらアリール基に置換されていてもよい置換基としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、核原子数5～40のアリールオキシ基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～30のエステル基またはハロゲン原子が挙げられる。この炭素数1～30のアルキル基としては、上述の具体例と同様であり、炭素数1～30のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基などが挙げられる。また、核原子数5～40のアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、スチリルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基が挙げられる。さらに、上記 $Ar^1 \sim Ar^6$ および $R^1 \sim R^3$ が表わす置換基を有していてもよい核原子数5～40のアリール基は、化合物内で相隣接する基同士が連結基を介して環を形成していてもよい。

【0016】つぎに、前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物について、その具体的な化合物を例示すると、以下のものが挙げられる。

## 【0017】

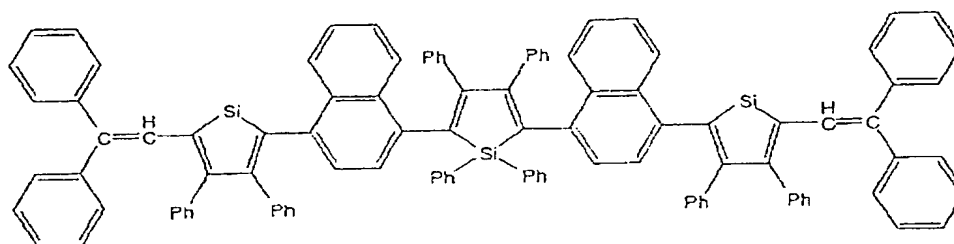
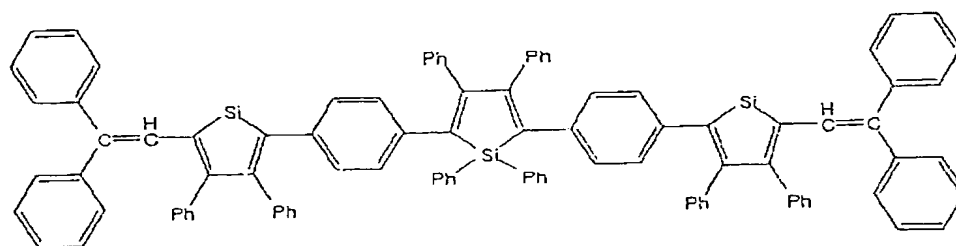
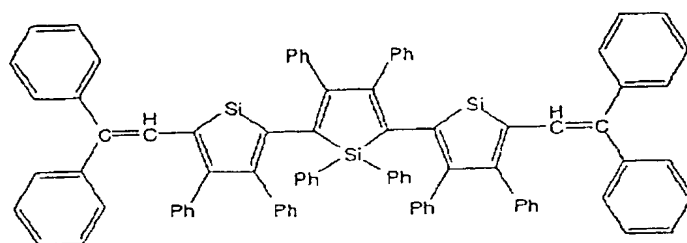
## 【化5】

(4)



【0018】  
【化6】

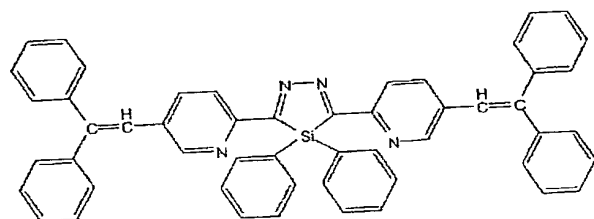
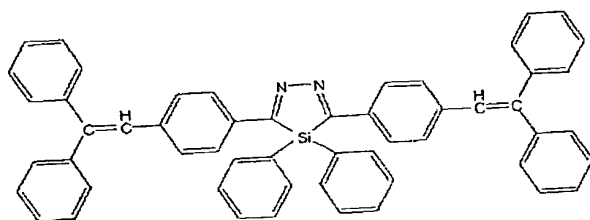
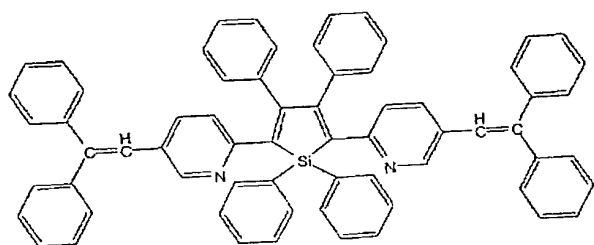
【0019】  
【化7】



【0020】

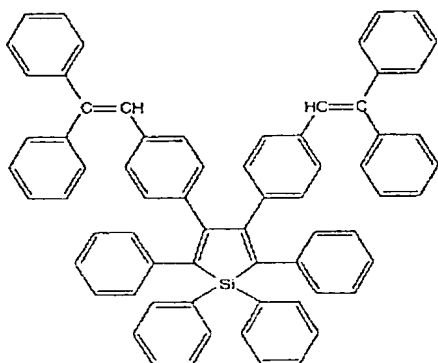
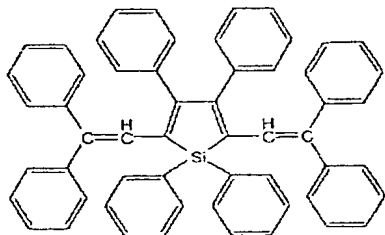
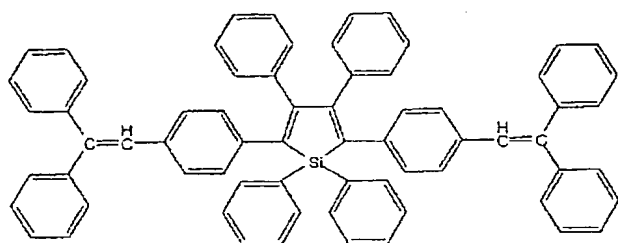
【化8】

(6)



【0021】

【化9】

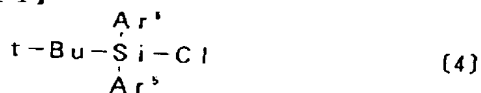


【0023】

$$\begin{array}{c} \text{Ar}^2 - \text{C} \equiv \text{C} \quad \text{C} \equiv \text{C} - \text{Ar}^1 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{Si} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ar}^5 \quad \quad \quad \text{Ar}^6 \end{array}$$

【0025】

【化 1 1】



亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体を反応させ、これに、下記一般式〔5〕および〔6〕

【 0 0 2 7 】

【化 1 2】



【0028】〔式中の $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^4$ は、前記一般式〔1〕における $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^4$ と同一の意味を有する。〕で表される化合物を反応させることによって、所望のシロール化合物を得ることができる。

【0029】 つぎに、本発明の有機EL素子は、一對の電極間に有機発光層を挟持させて構成され、この素子に、好ましくはその発光帯域、殊に有機発光層に上記シロール化合物を含有させて構成されている。この有機EL素子の代表的な素子構成は、下記に示すとおりであるが、これに限定されるものではない。

【0030】①陽極／発光層／陰極

②陽極／正孔注入層／発光層／陰極

③陽極／發光層／電子注入層／陰極

④陽極／正孔注入層／發光層／電子注入層／陰極

⑤陽極／有機半導體層／發光層／陰極

⑥陽極／有機半導體層／電子障壁層／發光層／陰極

⑦陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極

⑧陽極／正孔注入層／正孔輸送層／發光層／電子注入層／陰極

これら各種の素子構成の中では、上記⑤の構成としてあるものが好ましく用いられる。そして、前記一般式

〔１〕で表されるシロール化合物は、これらの構成要素の中の主として発光帯域、殊に発光層に含有させたものが好適に用いられる。この発光層への上記シロール化合物の含有割合は、発光層全体に対して３０～１００モル％であるものが好適である。

【0031】そして、この有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。このような透光性基板としては、たとえば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルホン樹脂などの板が挙げられる。

【0032】つぎに、上記の陽極としては、仕事関数の大きい（4 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物ま

(8)

たはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

【0033】そして、本発明の有機EL素子の発光層としては、以下の機能を併せ持つものが好適である。

①注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能

②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

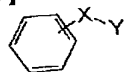
③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには、違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

【0034】本発明の前記一般式〔1〕で表されるシロール化合物は、上記の3つの条件を満たしており、これを主として発光層を形成することが望ましいが、このシロール化合物を発光層以外の層に用いる場合には、以下の発光材料を用いることができる。有機EL素子の発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により、次のような化合物が用いられる。たとえば、紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記一般式〔7〕で表される化合物が好適に用いられる。

【0035】

【化13】

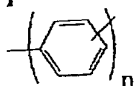


〔7〕

【0036】〔上記式中、Xは、下記一般式〔8〕

【0037】

【化14】

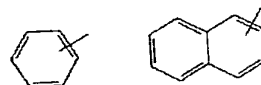


〔8〕

【0038】（上記式中、nは2~5の整数を示す）で表される基を示し、Yは、下記一般式〔9〕

【0039】

【化15】

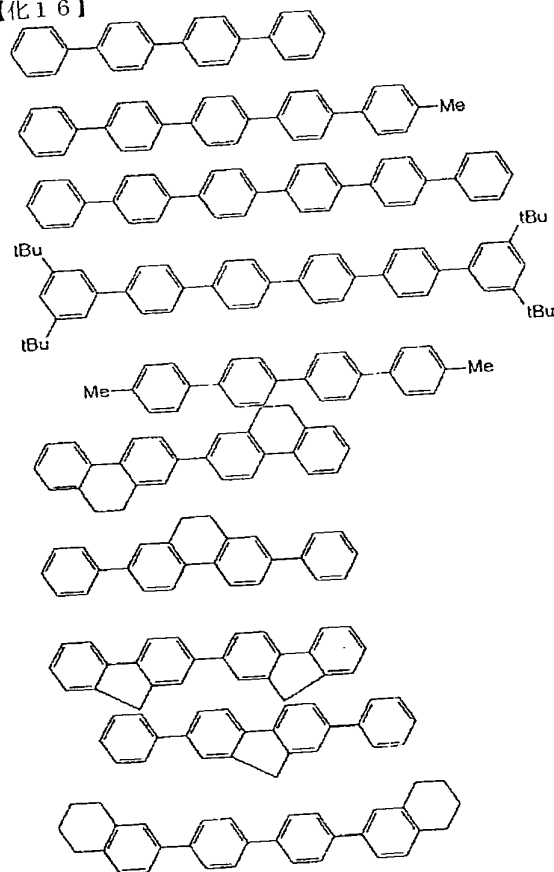


〔9〕

【0040】で表される基を示す。この一般式〔7〕で表される化合物におけるフェニル基、フェニレン基、ナフチル基には、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等の単数または複数の置換基を有する化合物を用いてもよい。また、これら置換基が複数ある場合には、それらが互いに結合し、飽和5員環あるいは6員環を形成していてもよい。さらに、この化合物の形態については、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基にパラ位で結合したものが、結合性が良く、かつ平滑な蒸着膜が形成し易いことから好ましい。上記一般式〔7〕で表される化合物の具体例を示せば、下記のとおりである。

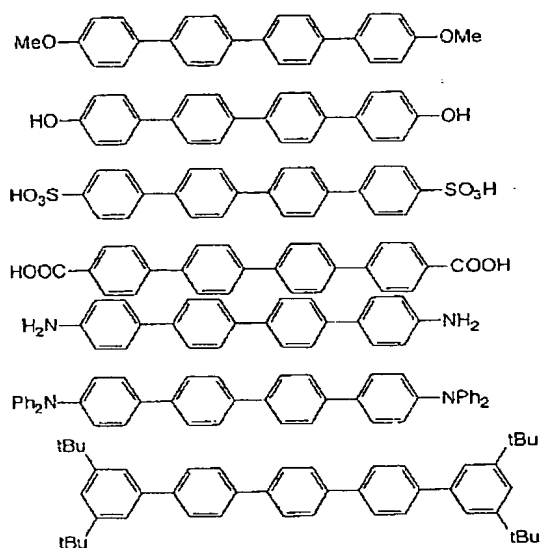
【0041】

【化16】



【0042】

【化17】



【0043】これら化合物の中では、特にp-クオーターフェニル誘導体、p-クインフェニル誘導体が好ましい。また、青色から緑色の発光を得るためには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。これら化合物の具体例としては、例えば特開昭59-194393号公報に開示されている化合物を挙げることができる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ(1971)628～637頁および640頁に列挙されている。

【0044】前記キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報に開示されている化合物を用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体や、ジリチウムエピトリジオン等が好適な化合物として挙げることができる。

【0045】また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。そして、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も、発光層の材料として用いることができる。このほか、欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることができる。

【0046】さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1

990年))、ナフタリミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物等も、発光層の材料として用いることができる。

【0047】本発明では特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物(欧州特許第0388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示のもの)を用いることが好ましい。具体例としては、4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1,3-ブタジエン)ビフェニル、4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1,3-ブタジエン)ビフェニル等、およびそれらの誘導体を挙げることができる。

【0048】また、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式 $(Rs-Q)_2-Al-O-L$

[式中、Lはフェニル部分を含んでなる炭素原子6～24個の炭化水素であり、O-Lはフェノレート配位子であり、Qは置換8-キノリノレート配位子を示し、Rsはアルミニウム原子に置換8-キノリノレート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノレート環置換基を示す]で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノレート)(パラフェニルフェノレート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノレート)(1-ナフトレート)アルミニウム(III)等が挙げられる。

【0049】このほか、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては、上記の発光材料、ドーパントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。具体的には、ホストとしてジスチリルアリーレン骨格の発光材料、特に好ましくは4,4'-ビス(2,2-ジフェニル-1,3-ブタジエン)ビフェニル、ドーパントとしてはジフェニルアミノビニルアリーレン、特に好ましくは例えばN,N-ジフェニルアミノビニルベンゼンを挙げることができる。

【0050】白色の発光を得る発光層としては、特に制

限はないが、下記のものを用いることができる。

①有機EL積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの（欧州特許第0390551号公報）。

②①と同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平3-230584号公報）。

【0051】③二層構造の発光層が記載されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）。

④発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）。

⑤青色発光体（蛍光ピーク380～480nm）と緑色

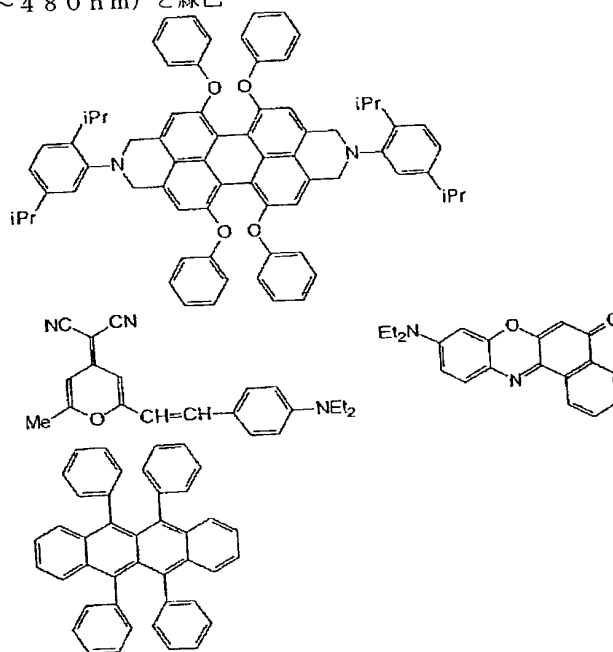
発光体（480～580nm）とを積層させ、さらに赤色発光体を含む構成のもの（特開平6-207170号公報）。

【0052】⑥青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色発光体を含む構成のもの（特開平7-142169号公報）。

これらの中では、上記⑤の構成のものが特に好ましい。さらに、赤色発光体としては、下記に示すものが好適に用いられる。

【0053】

【化18】



【0054】つぎに、上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

【0055】また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。この発光層は、上述した材料の1種または2種以上からな

る一層で構成されてもよいし、また、前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

【0056】つぎに、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であるものが好ましい。本発明のシロール誘導体と混合して正孔注入・輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0057】このような正孔注入・輸送層の形成材料と

しては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体（米国特許3, 112, 197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3, 189, 447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリアルカン誘導体（米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリールアミン誘導体（米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3, 526, 501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの）、スチリアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-1750

52号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4, 950, 950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）等を挙げることができる。

【0058】正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報等に開示のもの）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）、芳香族第三級アミン化合物を用いることもできる。

【0059】また米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリリス（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン等を挙げることができる。さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入・輸送層の材料として使用することができる。

【0060】そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入・輸送層は、正孔輸送帯域に本発明の芳香族炭化水素化合物を含有していれば、上述した材料の1種または2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、前記正孔注入・輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入・輸送層を積層したものであってもよい。

【0061】また、有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

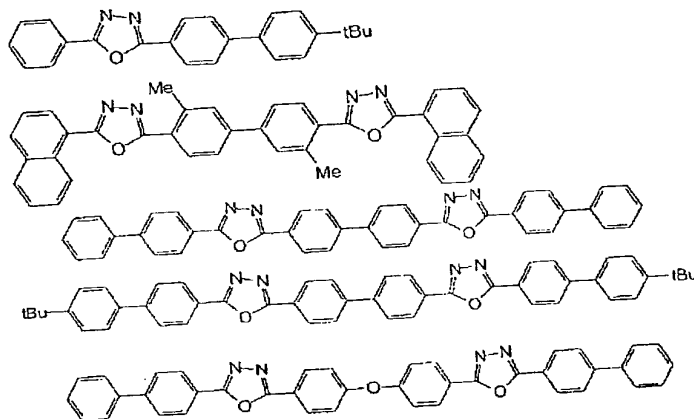
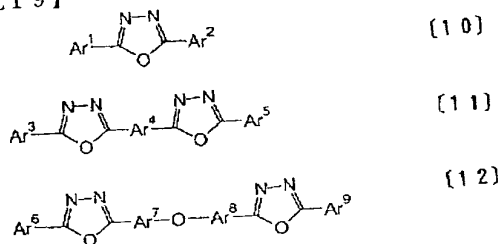
【0062】つぎに、電子注入層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付

着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシソ（一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0063】そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記一般式〔10〕～〔12〕、

【0064】

【化19】



【0069】つぎに、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

【0070】ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmである。つぎに、本発明の有機EL素子を作製する方法について

【0065】〔上記式中、Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>9</sup>は、各々独立に置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また、Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>は、各々独立に置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。〕で表される電子伝達化合物が挙げられる。

【0066】これら一般式〔10〕～〔12〕におけるアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。そして、これらへの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。

【0067】そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のことを挙げるることができる。

【0068】

【化20】

は、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0071】以下、透光性基板上に、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子を作製例について説明する。まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピニング法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが

好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim10^{-3}\text{ torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim50\text{ nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{ nm}\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0072】次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。この発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により、有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。

【0073】次に、この発光層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。本発明の芳香族炭化水素化合物は、上記有機化合物層のいずれの層に含有させるかによって異なるが、真空蒸着法を用いる場合は他の材料との共蒸着をすることができる。またスピコート法を用いる場合は、他の材料と混合することによって含有させることができる。

【0074】そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

【0075】この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を＋、陰極を－の極性にして、 $5\sim40\text{ V}$ の電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が＋、陰極が－の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。

【0076】

【実施例】つぎに、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】

(1) シロール化合物の合成

反応容器に、窒素ガス気流下、エチニルベンゼン6ミリリットルをテトラヒドロフラン50ミリリットルに溶解させた溶液を入れ、 $0^{\circ}\text{C}$ において、これに、1.6規定濃度のノルマルブチルリチウム33ミリリットルを滴下

し、1時間攪拌した。つぎに、これにジフェニルシリルジクロライド3ミリリットルをテトラヒドロフラン33.3ミリリットルに溶解させた溶液を加え、室温において、12時間攪拌下に反応させた。ついで、反応液から析出した固体を濾別し、反応液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。つぎに、これに水を加え、ジエチルエーテルにより抽出した。得られた抽出物を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにより濃縮した。さらに、これをヘキサンにより再結晶して、ビスフェニルエチニルジフェニルシラン3.8gを得た。

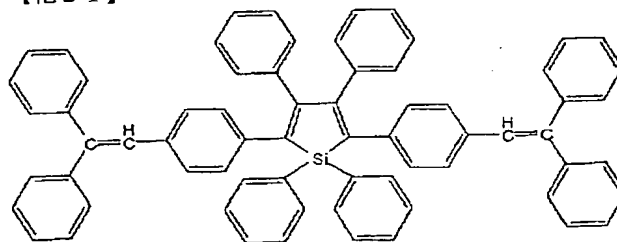
【0077】つぎに、ナフタレン2.50gを入れた三口フラスコ内を、アルゴンガスにより置換した後、リチウム140mgとテトラヒドロフラン15ミリリットルを加え、4時間攪拌した。つぎに、これに上記で得られたビスフェニルエチニルジフェニルシラン1.30gを滴下した。そして、10分間後に、 $0^{\circ}\text{C}$ まで冷却して、tert-ブチルジフェニルシリルクロライド2.75gを加え、20分間攪拌した後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体5.05gを添加した。さらに、この反応液を室温に戻し、4-(2,2-ジフェニルビニル)-1-イル)-プロモベンゼン4.0gと、ビストリフェニルホスフィンジクロロパラジウム175mgを加えて、加熱還流下に16時間反応させた。

【0078】反応終了後、反応生成物より析出した固体を濾別し、反応液をロータリーエバポレーターにより濃縮した。得られた濃縮物に水を加え、ジエチルエーテルにより抽出した。そして、抽出物を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターにより濃縮した。さらに、これをカラムクロマトグラフィーにより精製した後、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を用いて再結晶し、目的とする化合物0.54gを得た。

【0079】つぎに、得られた化合物の質量分析(FD-MS)の結果、 $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{Si}$   $i=894$ に対し、894のピークのみが検出され、したがって、下記の化合物が得られたことが確認された。この化合物の融点は、 $300^{\circ}\text{C}$ 以上であった。

【0080】

【化21】



【0081】(2) 有機EL素子の作製

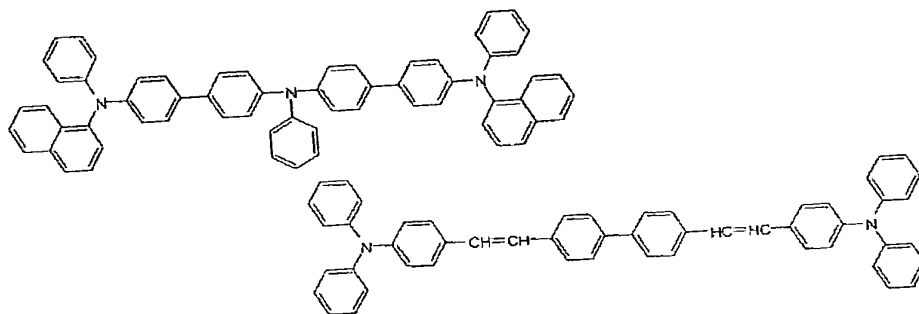
透光性基板として、ガラス基板(縦25mm、横75mm、厚さ1.1mm)を用い、この上に、厚さ100nm

(14)

mのインジウム・スズ酸化物 (ITO) の厚さ約750  
 オングストロームの薄膜を蒸着して、陽極を形成した。  
 つぎに、これを真空蒸着装置 (日本真空技術社製) に入  
 りて、約 $10^{-6}$  torrに減圧し、陽極の上に銅フタロ  
 シアニン (Cupthalocyanine) を300オングストロームの厚さで蒸着して、  
 正孔注入層を形成した。この場合の銅フタロシアニンの  
 蒸着速度は、2オングストローム/秒とした。つぎに、  
 この正孔注入層の上に、下記

【0082】

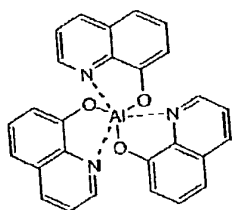
【化22】



【0085】で表される化合物を、同時蒸着して、厚さ  
 400オングストロームの発光層を形成した。ここで  
 の、上記シロール化合物の蒸着速度は50オングストロ  
 ーム/秒であり、上記4,4'-ビス[2-(4-  
 (N,N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル]ピフ  
 エニルの蒸着速度は1オングストローム/秒であつた。  
 つぎに、上記の発光層の上に、下記

【0086】

【化24】



【0087】で表されるトリス(8-キノリノール)アル  
 ミニウムを、蒸着速度2オングストローム/秒で蒸着  
 し、厚さ      オングストロームの電子輸送層を形成し  
 た。そして、最後に、上記電子輸送層の上に、アルミニ  
 ウムとリチウムを同時蒸着して、厚さ2000オングス  
 トロームの陰極を形成した。

(3) 有機EL素子の評価

上記(2)において得られた有機EL素子の陽極と陰極  
 との間に、6Vの電圧で駆動したところ、電流密度は  
 $1.6 \text{ mA/cm}^2$  であり、輝度は $150 \text{ nit}$ であつ  
 た。また、この有機EL素子を初期輝度 $500 \text{ nit}$ で

【0083】で表される化合物を2オングストローム/  
 秒の蒸着速度で蒸着し、厚さ200オングストロームの  
 正孔輸送層を形成した。つぎに、上記(1)で得られた  
 シロール化合物と、下記

【0084】

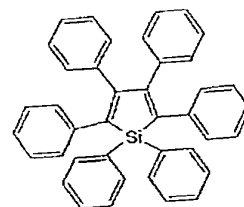
【化23】

定電流駆動したところ、半減寿命 (輝度 $250 \text{ nit}$ に  
 なるまでの時間) は、1400時間であつた。

【0088】[比較例1] 実施例1の(2)において、  
 発光材料として用いたシロール化合物に代えて、下記

【0089】

【化25】



【0090】で表される公知のシロール化合物を用いた  
 他は、実施例1の(2)と同様して、有機EL素子を作  
 製した。ついで、この有機EL素子の陽極と陰極との間  
 に、6Vの電圧で駆動したところ、電流密度は $1.7 \text{ m}$   
 $\text{A/cm}^2$  であり、輝度は $162 \text{ nit}$ であつた。ま  
 た、この有機EL素子を初期輝度 $500 \text{ nit}$ で定電流  
 駆動したところ、半減寿命は、450時間であつた。

【0091】

【発明の効果】本発明のシロール化合物は、有機EL素  
 子の構成材料として有用性が高く、これを構成材料の一  
 部とする有機EL素子は、軽量でかつ低電圧駆動するこ  
 とのできる有機EL素子の構成材料に適するとともに、  
 発光効率が高く、かつ発光の寿命が長いものとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

J

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB11 CA01 CB01  
DA01 DB03 EB00 FA01  
4H049 VN01 VP01 VP03 VQ08 VQ59  
VQ84 VQ89 VR24 VU24 VU29  
VW02  
4H056 CA02 CA05 CB06 CC02 CC06  
CE02 CE03 CE06 DD04 DD30  
FA10

THIS PAGE BLANK (UPTO,